

QR

(115457C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 3:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 03-187934 vom 15.08.1991

Anmeldung Nr. 01-323772 vom 15.12.1989

Anmelder: Toso K.K., Yamaguchi, Japan

Titel: Verfahren zur Herstellung von Quarzglas

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

(Wirkung)

Erfindungsgemäß wird Siliciumdioxid-Feinpulver als Ausgangsmaterial verwendet. Dieses Feinpulver wird geformt und gegebenenfalls zur Einstellung der Schüttdichte vorgesintert, wodurch das Entstehen von Rissen beim Sintern des erhaltenen Formkörpers verhindert wird. Anschließend wird der Formkörper beim Sintern derart erwärmt, daß er einen Temperaturgradienten aufweist, wodurch der Formkörper von einem Ende her allmählich in ein transparentes Glas überführt wird. Hierdurch wird in einfacher Weise ein gasblasenfreier Quarzglaskörper erhalten. Insbesondere beim Sintern großer Formkörper und beim Sintern in einer Gasatmosphäre, deren Löslichkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeit bezogen auf den Glaskörper klein ist, ist der Effekt der Befreiung von Gasblasen beachtlich, weil im Formkörper enthaltenes Atmosphäregas und Adsorptionsgas entsprechend dem

Sinterverlauf durch den ungesinterten Bereich des Formkörpers hindurch leicht zur Außenseite desselben gelangen.

.....

#### Ausführungsbeispiel 1

Pyrogenes Siliciumdioxid-Feinpulver, hergestellt durch Pyrolyse von Siliciumtetrachlorid, wurde als Ausgangspulver verwendet. Dieses Siliciumdioxid-Feinpulver wurde in einer Form mit einem Durchmesser von 120 mm uniaxial preßgeformt und danach in einer Gummiform durch isostatisches Kaltpressen unter einem Druck von  $500 \text{ kg/cm}^2$  in einen zylindrischen Pulverformkörper mit einem Gewicht von 400 g, einem Durchmesser von 102 mm, einer Höhe von 70 mm und einer Schüttdichte von ca.  $0.7 \text{ g/cm}^3$  (ca. 32 %) überführt. Dieser Pulverformkörper wurde in Chloratmosphäre bei  $900^\circ\text{C}$  entwässert und danach in Heliumatmosphäre bei  $1050^\circ\text{C}$  vorgesintert, wobei ein Vorsinterkörper einer Schüttdichte von ca.  $1.8 \text{ g/cm}^3$  (ca. 82 %) entstand. Der Vorsinterkörper wurde dann derart eine Heizzone eingebracht, in welcher Heliumgas die Atmosphäre darstellte, die Temperatur an der Niedertemperaturseite  $1000^\circ\text{C}$  und an der Hochtemperaturseite  $1480^\circ\text{C}$  lag und der Temperaturgradienten von ca.  $40^\circ\text{C/cm}$  betrug, daß er in Durchmesserrichtung einen Temperaturgradienten aufwies. Anschließend wurde der Vorsinterkörper in Richtung von der Niedertemperaturseite zur Hochtemperaturseite hin mit einer Geschwindigkeit von  $0.5 \text{ cm/min}$  verschoben und in Sinterglas überführt. Auf diese Weise wurde ein Quarzglas erhalten, welches keine Risse sowie keine Gasblasen einer Größe von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  oder mehr aufwies.

### Vergleichsbeispiel 1

In gleicher Weise wie im Ausführungsbeispiel 1 wurde ein Formkörper hergestellt, in die Ausgleichszone eines Heizofens eingebracht und in Heliumgasatmosphäre bei 1050°C bis auf 1480°C mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min erwärmt. Das so erhaltene Glas enthielt Gasblasen einer Größe von 10 µm oder mehr.

.....

## PRODUCTION OF QUARTZ GLASS

Patent Number: JP3187934  
Publication date: 1991-08-15  
Inventor(s): HONDA KEIJI; others: 02  
Applicant(s): TOSOH CORP  
Requested Patent: ☒ JP3187934  
Application Number: JP19890323772 19891215  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03B20/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP3092626B2

### Abstract

**PURPOSE:**To obtain a quartz glass free from crack and void by forming fine silica powder and heating the formed material in such a manner as to maintain a temperature gradient to slowly sinter the formed material from one end.

**CONSTITUTION:**Fine silica powder produced by sol-gel process, thermal hydrolysis, etc., is formed by uniaxial compression molding, isostatic cold-press, wet-forming process, etc., to obtain a formed material. The formed material is heated to a temperature higher than the vitrification temperature in an atmosphere selected from He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Ar, SiF<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> at a heating rate of 1-80 deg.C/min while keeping a temperature gradient of 5-150 deg.C/cm to slowly sinter the formed material from one end.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

equivalent to JP 3092626

translation of 2R

JP3092626B2

2000-9-25

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

特許第092626号

(45)【発行日】

平成12年9月25日(2000.9.25)

(43)【公開日】

平成3年8月15日(1991.8.15)

**Filing**

(24)【登録日】

平成12年7月28日(2000.7.28)

(21)【出願番号】

特願平1-323772

(22)【出願日】

平成11年12月15日(1999.12.15)

【審査請求日】

平成8年11月26日(1996.11.26)【審判番号】平11-18435【審判請求日】平成11年1月25日(1999.1.25)

**Public Availability**

(45)【発行日】

平成12年9月25日(2000.9.25)

(43)【公開日】

平成3年8月15日(1991.8.15)

**Technical**

(54)【発明の名称】

石英ガラスの製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C03B 20/00

【FI】

C03B 20/00

【請求項の数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 3092626 number (P3092626)

(45) [Issue Date]

2000 September 25 days (2000.9.25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 August 15 days (1991.8.15)

(24) [Registration Date]

2000 July 28 days (2000.7.28)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 1 - 323772

(22) [Application Date]

1989 December 15 days (1989.12.15)

{Request for Examination day}

1996 November 26 days (1996.11.26) {Judgement number } flat 11 - 18435 {Judgement claim day} 1999 November 25 days (1999.11.25)

(45) [Issue Date]

2000 September 25 days (2000.9.25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 August 15 days (1991.8.15)

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF QUARTZ GLASS

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C03B 20/00

[FI]

C03B 20/00

[Number of Claims]

5

【全頁数】

4

(56)【参考文献】

【文献】

特開 平110JP, A)

【文献】

特開 昭56-41842(JP, A)

【文献】

特開 昭61-222932(JP, A)

【文献】

特開 昭63-45144(JP, A)

【文献】

特開 昭62-83325(JP, A)

【文献】

特開 平114JP, A)

(65)【公開番号】

特開平3-187934

**Parties**

**Assignees**

(73)【特許権者】

【識別番号】

999999999

【氏名又は名称】

東ソー株式会社

【住所又は居所】

山口県新南陽市大字富田4560番地

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

本多 啓志

【住所又は居所】

神奈川県座間市相武台2丁目207番1号

(72)【発明者】

5

[Number of Pages in Document]

4

(56) [Cited Reference(s)]

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 119537 (JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 56 - 41842 (JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 61 - 222932  
(JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 63 - 45144 (JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 62 - 83325 (JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 145344 (JP,A )

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 187934

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

999999999

[Name]

TOSOH CORPORATION (DB 69-057-1724 )

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Oaza Tomita 456 0

(72) [Inventor]

[Name]

Honda Keiji

[Address]

Kanagawa Prefecture Zama City Sobudai 2-Chome 20 7-1

(72) [Inventor]

## 【氏名】

津久間 孝次

## 【住所又は居所】

神奈川県厚木市岡田1775番地

## (72)【発明者】

## 【氏名】

近藤 信一

## 【住所又は居所】

神奈川県横浜市港南区港南台7丁目17番27号【合議体】【審判長】石井 勝徳【審判官】唐戸光雄【審判官】新居田 知生

## Claims

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリカ微粉末を原料とし、それを成型し、さらにかさ密度がガラス体真密度の 40~95%になるように予備焼結を行ない、次いで該成型体を 5~150 deg C/cm の温度勾配を持つように加熱、昇温し、成型体の一端から徐々に焼結し透明ガラス化することを特徴とする石英ガラスの製造方法。

## 【請求項 2】

特許請求の範囲第 1 項に記載された石英ガラスの製造方法において、焼結雰囲気は He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Ar、SiF<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> から選ばれた 1 種以上である方法。

## 【請求項 3】

特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載された石英ガラスの製造方法において、成型が乾式加圧成型法又は湿式成型法である方法。

## 【請求項 4】

特許請求の範囲第 3 項に記載された石英ガラスの製造方法において、乾式加圧成型法が 1 軸加圧成型法及び/または冷間等方圧プレス法である方法。

## 【請求項 5】

特許請求の範囲第 3 項に記載された石英ガラスの製造方法において、湿式成型法がシリカ微粉末原料を水もしくは有機溶媒に懸濁し、懸濁液を過すことにより水もしくは有機溶媒を除去しシリカ微粉末を沈着成型する方法、また

## [Name]

Tsu Hisama Koji

## [Address]

Kanagawa Prefecture Atsugi City Okada 177 5

## (72) [Inventor]

## [Name]

Kondo Shinichi

## [Address]

Kanagawa Prefecture Yokohama City Konan-ku Konan stand 7 - 1,727 {council } {Head Trial Examiner } Ishii Katsunori {Trial Examiner } Karato Mitsuo { Trial Examiner } Niida Tomoo

## (57)[Claim(s)]

## [Claim 1]

manufacturing method. of quartz glass where it designates silica fine powder as starting material, the molding does that, in order furthermore for bulk density 40 - 95% of the glass article density to become, it sinters preparatory, next as had temperature gradient of 5 - 150 deg C/cm, it heats said molded article, temperature rise does, sinters gradually from the one end of molded article and transparent vitrification does and makes feature

## [Claim 2]

method. which is a one kind or more where sintering atmosphere is chosen from He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Ar, SiF<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> in manufacturing method of quartz glass which is stated in Claim 1

## [Claim 3]

method. where molding is dry type compression molding method or wet type molding method in manufacturing method of quartz glass which is stated in Claim 1 or Claim 2

## [Claim 4]

method. where dry type compression molding method is single shaft compression molding method and/or cold isotropic pressure press method in manufacturing method of quartz glass which is stated in Claims 3rd section

## [Claim 5]

wet type molding method suspension doing silica fine powder starting material in water or organic solvent in manufacturing method of quartz glass which is stated in Claims 3rd section, the method of removing water or organic solvent by filtering suspension and precipitation molding doing silica fine powder.

は、上記懸濁液を容器に流し込み、~~水~~は有機溶媒を蒸発除去し成型する方法である方法。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

[産業上の利用分野] 本発明は無気泡の透明石英ガラスの製造方法に関するものである。

#### [従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

粉末多孔質体を焼結し透明ガラス化する方法としては、四塩化イ素を熱加水分解することにより生成したシリカ微粒子を沈着、堆積し、これを高熱処理して透明ガラス化する方法がある。

この方法は高純度で無気泡のガラス体を得やすいが、製造されるガラス形状に制約があり、また、他元素の添加、例えば、~~ゲル~~等を添加した場合均一に添加することが難しい。

一方、原料にシリカ粉末を用いる石英ガラスの製造方法において、シリカ粉末を成型し、この成型体を加熱炉内に置き高温焼結することによりガラス化する方法が知られている。

しかし、この方法は気泡が残残りやすく、特に、成型体サイズが大きい、ガラス体に対する溶解度が小さい、又は拡散速度の遅いガスを含む雰囲気中での焼結の場合、気泡の無いガラスにすることが難しく、無気泡化が課題となっている。

#### [課題を解決するための手段]

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは気泡の無い透明な石英ガラスが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明はシリカ微粉末を原料とし、それを成型し、次いで該成型体を 5~150 deg C/cm の温度勾配を持つように加熱、昇温し、成型体の一端から徐々に焼結し透明ガラス化することを特徴とする石英ガラスの製造方法である。

#### 本発明を以下詳細に説明する

原料のシリカ微粉末は限定されるものではないが、例えばシリカ、~~ゲル~~等を原料に用いる方法によつて製造されるシリカ微粉末、

Or, above-mentioned suspension method. which is a method which the evaporation removal does casting water or organic solvent in container and molding it does

#### [Description of the Invention]

[Industrial Area of Application] this invention is something regarding manufacturing method of transparent quartz glass of non gas bubble.

#### [prior technology and Problems That Invention Seeks to Solve]

Powder porous article is sintered and tetrachlorosilane hot hydrolysis is done as the method which transparent vitrification is done, it settles, accumulates silica fine particle which is formed, high heat treats this and there is a soot method which the transparent vitrification is done.

This method is easy to obtain glass article of non gas bubble with the high purity, but there is a constraint in glass shape which is produced, in addition, when addition and for example germanium etc of other element are added, it adds to uniform it is difficult.

On one hand, silica powder molding is done in manufacturing method of the quartz glass which uses silica powder for starting material, this molded article is put inside furnace and method which vitrification is done is informed the high temperature by sintering.

But, this method is easy to remain gas bubble, especially, molded article size is large, solubility for glass article is small, when or it is sintering in atmosphere which includes gas where diffusion rate is slow, it makes glass which does not have gas bubble it is difficult, then non bubbling has become problem.

#### [means in order to solve problem]

You consider to above-mentioned problem and result of diligent research, as for these inventors transparent quartz glass which does not have gas bubble is acquired to see, it started coming out, in this invention arrived.

It is a manufacturing method of quartz glass where namely, this invention designates silica fine powder as the starting material, molding does that, next as had temperature gradient of 5 - 150 deg C/cm, heats said molded article, temperature rise does, sinters gradually from one end of molded article and transparent vitrification does and makes feature.

this invention is explained below in detail

silica fine powder of starting material is not something which is limited. It uses silica fine powder, tetrachlorosilane which is produced with sol-gel method which uses the for example

四塩化イ素を原料に用い熱加水分解によって製造されるとシリカ微粉末が例示できる。

また、~~シリカ~~、硼、う素等の他元素を添加したシリカ微粉末を用いることができる。

製造される透明石英ガラスに高純度または高い光透過率が要求される場合には、高純度のシリカ微粉末を用いることが望ましい。

シリカ微粉末の成型は、焼結ガラス化に必要な粒子の充填性の確保と所望とする成型体の形状の形成及び維持のため行うが、その方法は特に限定されない。

例えば、乾式加圧成型法または湿式成型法により行う。

乾式加圧成型法は、金型等を用い一軸方向に加圧し粉末を成型する一軸加圧成型法及び/または粉末をム型等に入れ静水圧により加圧成型する冷間等方圧プレスなどがあられる。

湿式成型法は、シリカ微粉末を原料としこれを水または有機溶媒に懸濁させ、この懸濁液を過すことにより水または有機溶媒を除去し、シリカ微粉末を沈着、堆積し成型体とする方法、又は上記の懸濁液を所望の容器に流し込み、水または有機溶媒を蒸発除去し成型する方法を用いることができる。

上記の方法によって得られた成型体のかさ密度が小さい場合は、焼結時の収縮が大きく~~ひび~~を生じ易いため、かさ密度が石英ガラスの真密度の好ましくは40~95%、さらに好ましくは、50~90%になるようにあらかじめ予備焼結等によりかさ密度の調整を行うことができる。

また、かさ密度が小さい場合には、焼結し透明ガラス化するときの昇温速度を小さくすることで~~ひび~~の発生を防ぐことができる。

また、原料粉末がカーボンを多量含む場合には、カーボン除去のため酸素雰囲気での熱処理、また、製造されるガラス体に低いOH基の濃度が要求される場合には塩素ガス等の雰囲気処理を行うなど必要に応じた前処理を微粉末成型体に行うことができる。

以上の方法によって得られた成型体を、温度勾配を持つように加熱、昇温し、成型体の一端よ

silicon alkoxide etc for starting material for starting material and it can illustrate fumed silica fines which are produced with hot hydrolysis.

In addition, silica fine powder which adds germanium, boron or other other element can be used.

When high purity or high optical transmittance is required in transparent quartz glass which is produced, silica fine powder of high purity is used, it is desirable.

For forming and maintenance shape of molded article which is guaranteed and desire of filling behavior of particle which is necessary for sintered glass conversion it does, molding of silica fine powder, but method especially is not limited.

It does with for example dry type compression molding method or wet type molding method.

It pressurizes dry type compression molding method, in uniaxial direction making use of mold and etc it inserts single screw compression molding method and/or powder which powder molding is done in rubber type etc and cold isotropic pressure press etc which press molding is done is listed by isostatic pressure.

Method wet type molding method designating silica fine powder as starting material and the suspension doing this in water or organic solvent, removing water or organic solvent by filtering this suspension, settles, accumulating silica fine powder and making molded article. Or method which casting, water or organic solvent evaporation removal is done in desired container and the molding does above-mentioned suspension can be used.

When bulk density of molded article which is acquired with above-mentioned method is small, because contraction when sintering is easy to cause crack largely, in order bulk density preferably 40~95%, of density of the quartz glass furthermore to become preferably, 50~90%, it is possible to adjust the bulk density with preparatory sintering etc beforehand.

In addition, when bulk density is small, you sinter and when transparent vitrification doing, you prevent occurrence of crack by fact that the heating rate is made small, it is possible.

In addition, when starting powder includes carbon mainly, for carbon removal when concentration of low OH group is required in thermal processing, of oxygen atmosphere and glass article which is produced, such as it treats chlorine gas or other atmosphere, pretreatment which responds necessary is done in fine powder molded article, it is possible.

molded article which is acquired with method above, as had temperature gradient, it heats, temperature rise does, sinters

り徐々に焼結する。

焼結雰囲気は、 $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{SiF}_4$ , 及び  $\text{NH}_3$  の中から、製造する石英ガラスの特性に応じて選ばれる一種以上類以上のガスの雰囲気中であることが好ましい。

成型体が 5~150 deg C/cm の温度勾配を持つように加熱、昇温する方法は、温度勾配を持つ加熱 — を固定し成型体を低温側から高温側に移動しながら焼結する方法によて行うことができる。

また、成型体を固定し温度勾配を持つ加熱 — を移動しながら焼結する方法、成型体と温度勾配を持つ加熱 — のどち移動しながら焼結する方法、及び、成型体を温度勾配を持つ加熱 — に固定し温度勾配を維持しながら昇温する方法のいずれも同様の効果が発揮される。

温度勾配は、成型体に対し水平方向で垂直方向でよい。

上記の加熱 — の温度勾配は、小さきる場合、成型体全体が収縮焼結する十分な脱ガス効果がえられ、気泡が残り易くなり、また、大ききる場合には、収縮の度合いの差が大きくなり、と考えられるのを生じ、好ましくは 5~150 deg C/cm, さらに好ましくは、10~100 deg C/cm の範囲とする。

加熱、昇温の温度範囲及び昇温速度は、成型体の収縮する温度、収縮速度及び焼結ガラス化温度が、原料のシリカ微粉末の性質、成型方法、成型体の形状、焼結の際の雰囲気ガスの種類によてことなる。特に限定できないが、温度範囲は、低温側が成型体の収縮温度以下であり、高温側が焼結のガラス化温度以上に設定することが望ましく、昇温速度は 1~80 deg C/分であることが好ましい。

また、ガラス化を終了したのち、より高温での熱処理を行て、それによりガラスの焼結性を高ることができる。

以上のようにして無気泡の透明石英ガラスを得ることができる。

#### [作用]

本発明においては、原料にシリカ微粉末を用い、これを成型し、必要に応じて得られた成型体を焼結の際のの防止を目的とするか

gradually from one end of molded article.

Sintering atmosphere is in atmosphere of gas of one kind or more which is chosen from midst of  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{SiF}_4$ , and  $\text{NH}_3$ , according to the characteristic of quartz glass which is produced, it is desirable.

As molded article has temperature gradient of 5 - 150 deg C/cm, while to heat, method which temperature rise is done locking heated zone which has temperature gradient and from low temperature side moving molded article to high temperature side it does with method which you sinter it is possible.

In addition, while locking molded article and moving heated zone which has temperature gradient, method of sintering. While moving both of heated zone which has molded article and temperature gradient the method of sintering. While and, locking molded article in heated zone which has temperature gradient and maintaining temperature gradient in each case of method which temperature rise is done similar effect is shown.

temperature gradient with horizontal direction and is good with perpendicular direction vis-a-vis the molded article.

As for temperature gradient of above-mentioned heated zone, when it is too small, because molded article entirely contracts sinters you cannot obtain sufficient degassing effect and gas bubble is likely, to remain in addition, when it is too large, in order to cause crack which is thought for sake of difference of extent of contraction is too large preferably 5~150 deg C/cm, furthermore makes range of preferably, 10~100 deg C/cm.

As for temperature range and heating rate of heating and temperature rise, temperature, contraction rate and sintered glass conversion temperature which molded article contracts, property, molding method of silica fine powder of starting material. Case of shape, sintering of molded article because it differs in the kind of atmosphere gas, especially it cannot limit. As for temperature range, low temperature side below shrink temperature of molded article, high temperature side sets to vitrification temperature or higher of sintering to be desirable, heating rate is 1 - 80 deg C per minute, it is desirable.

In addition, after ending vitrification, it is possible to do thermal processing at a higher temperature, sintering behavior of glass is raised with that it is possible.

transparent quartz glass of non gas bubble can be acquired like above.

#### [Action]

Regarding to this invention, this molding it makes starting material making use of silica fine powder, molded article has temperature gradient according to need case of sintering for

さ密度の調整のため、の予備焼結等をおこない、次に、この成型体を焼結透明ガラス化する過程において、成型体が温度勾配を持つように加熱、昇温し、成型体の一端より徐々に透明ガラス化することにより、容易に無気泡の石英ガラス体が得られる

とくに、大形状の成型体の焼結—ガラス体に対する溶解度が小さい、または、拡散速度の遅いガスを含有雰囲気中での焼結において、無気泡化の効果が著しい。

これは成型体内部に含まれる雰囲気ガス及び吸着ガスが焼結の進行とともに成型体未焼結部分を通じ成型体の外部に逃—易くなるためと考えられる。

#### [実施例]

本発明を、以下の実施例により詳細に説明する。

しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるのではない。

#### (実施例 1)

原料粉末に、四塩化イ素を用い熱加水分解によって製造されるシリカ微粉末を用い、このシリカ微粉末を直径 120mm の金型を用い一軸加圧成型したのち、ム型に入れ冷間等方圧プレスにより 500Kg/cm<sup>2</sup> の圧力で成型し、重さ 400g、直径 102mm、高さ 70mm の円柱状、かさ密度約 0.7g/cm<sup>3</sup> (約 32%) の粉末成型体を得た。

この粉末成型体を塩素雰囲気、温度 900 deg C で脱水処理したのち、1050 deg C、ヘリウム雰囲気中で予備焼結したところ、かさ密度約 1.8g/cm<sup>3</sup> (約 82%) の予備焼結体を得られた。

この予備焼結体を、雰囲気がヘリウムガスであり、温度勾配が約 40 deg C/cm、低温側が 1000 deg C、高温側が 1480 deg C の加熱—シタ径方向に温度勾配を持つように入れ、低温側から高温側に 0.5cm/分の速度で移動して焼結ガラス化した。

この結果—が無く、10μm 以上の気泡のない石英ガラスが得られた。

#### (比較例 1)

実施例 1 と同様に成型体を作製し、この成型体を加熱炉の均熱—シ置き、ヘリウムガス雰

adjusting bulk density which designates prevention of crack as objective preparatory you sinter etc, as in process which next, this molded article sintering transparent vitrification does molded article which is acquired, you heat, temperature rise do, quartz glass article of non gas bubble is acquired easily by transparent vitrification doing gradually from one end of molded article.

Especially, solubility for sintering and glass article of molded article of the large scale shape is small, or, in atmosphere which includes gas where the diffusion rate is slow effect of non bubbling is considerable at time of sintering.

This atmosphere gas and adsorbed gas which are included in molded article internal to escape to outside of molded article is thought for sake of it is likely with advance of sintering through molded article not yet sintering portion.

#### [Working Example]

You explain in detail this invention, with Working Example below.

But, this invention is not something where are limited in only these Working Example.

#### (Working Example 1)

In starting powder, making use of fumed silica fines which are produced with hot hydrolysis making use of tetrachlorosilane, this silica fine powder single screw press molding after doing, you inserted in rubber type making use of mold of diameter 120 mm and molding you did with pressure of 500 Kg/cm<sup>2</sup> with cold isotropic pressure press, acquired powder molded article of cylinder, bulk density approximately 0.7 g/cm<sup>3</sup> (Approximately 32%) of weight 400g, diameter 102 mm, height 70 mm.

This powder molded article with chlorine atmosphere, temperature 900 deg C dehydration after doing, when preparatory you sinter with 1050 deg C, helium atmosphere, preparatory sinter of bulk density approximately 1.8 g/cm<sup>3</sup> (Approximately 82%) acquired.

atmosphere being helium gas, as temperature gradient approximately 40 deg C/cm, low temperature side 1000 deg C, high temperature side in heated zone of 1480 deg C have temperature gradient in radial direction, you inserted this preparatory sinter, from low temperature side moved to high temperature side with velocity of 0.5 cm/min and to sintered glass converted.

As a result quartz glass which is not crack, does not have gas bubble of 10;mu m or greater acquired.

#### (Comparative Example 1)

It produced molded article in same way as Working Example 1, put this molded article in soaking zone of furnace, in helium

雰囲気中で、1050 deg C から 1480 deg C まで昇温速度 5 deg C/分で焼結した。

その結果、得られたガラスは 10  $\mu$ m 以上の気泡を含まないものであった。

#### (実施例 2)

原料粉末は、ゲル法によって作られた 10%  $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  添加シリカ微粉末を用い、この微粉末を直径 40mm の金型を用い一軸加圧成型したのちゴム型に入れ、冷間等方圧プレスにより 1000Kg/cm<sup>2</sup> の圧力で成型し、重さ 30g、直径 36mm、高さ 26mm、かさ密度が約 0.88g/cm<sup>3</sup> (約 32%) の円柱状の粉末成型体を得た。

この粉末成型体を酸素雰囲気、温度 700 deg C で処理し残留カーボンを除去し、温度 900 deg C、塩素雰囲気で脱水処理し、次いで、温度 900 deg C にて酸素濃度が 40% の酸素、 $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  混合ガスの雰囲気中で 1 時間予備焼結し、密度を約 70% とし、続いて温度勾配が約 25 deg C/cm、低温側が 900 deg C、高温側が 1500 deg C の加熱一軸径方向に温度勾配を持つように入れ、低温側から高温側に 1cm/分の速度で移動して焼結ガラス化した。

この結果、 $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  が無く、10  $\mu$ m 以上の気泡のない  $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  添加石英ガラスが得られた。

#### (比較例 2)

実施例 2 と同様に粉末成型体を作製し、これを加熱炉の均熱一軸置き、酸素濃度が 40% の酸素、 $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  混合ガスの雰囲気中で、900 deg C から 1500 deg C まで昇温速度 4 deg C/分で焼結した。

その結果、成型体は発泡し透明なガラス体は得られなかった。

#### (実施例 3)

原料粉末は、ゲル法によって作られたシリカ微粉末を用い、この微粉末を水に混合、懸濁させ、この懸濁液を過して余剰の水を除去しシリカ微粉末を沈着、堆積したのち、乾燥し、直径 50mm、長さ 110mm、かさ密度 0.55g/cm<sup>3</sup> (約 25%) の粉末成型体を得た。

この粉末成型体を、1050 deg C 酸素雰囲気中で予備焼結し密度を約 83% とした後、雰囲気が  $\gamma$ - $\text{SiO}_2$  ガスであり、温度勾配が約 40 deg C/cm、低

gas atmosphere, from 1050 deg C to 1480 deg C sintered with heating rate 5 deg C per minute.

As a result, as for glass which is acquired those which include gas bubble of 10  $\mu$ m or greater.

#### (Working Example 2)

Making use of 10% germanium addition silica fine powder which in starting powder was made with sol-gel method, this fine powder single screw press molding after doing, you inserted in rubber type making use of mold of diameter 40 mm, molding you did with pressure of 1000 Kg/cm<sup>2</sup> with cold isotropic pressure press, weight 30g, diameter 36 mm, height 26 mm, bulk density acquired cylindrical powder molded article of approximately 0.88 g/cm<sup>3</sup> (Approximately 32%).

It treats this powder molded article with oxygen atmosphere, temperature 700 deg C and after removing there remains carbon, dehydration it does with temperature 900 deg C, chlorine atmosphere, next, with temperature 900 deg C oxygen concentration 1 hour preparatory sinters with atmosphere of 40% oxygen, helium mixed gas, approximately 70% does density, way continuously temperature gradient approximately 25 deg C/cm, low temperature side 900 deg C, high temperature side in heated zone of 1500 deg C have temperature gradient in radial direction, inserting, From low temperature side moving to high temperature side with velocity of 1 cm/min, to sintered glass it converted.

As a result germanium addition quartz glass which is not crack, does not have gas bubble of 10  $\mu$ m or greater acquired.

#### (Comparative Example 2)

Powder molded article was produced in same way as Working Example 2, this was put in soaking zone of furnace, oxygen concentration in atmosphere of 40% oxygen, helium mixed gas, from 900 deg C to 1500 deg C sintered with heating rate 4 deg C per minute.

As a result, molded article could foam and could not acquire transparent glass article.

#### (Working Example 3)

Mixing this fine powder to water making use of silica fine powder which in the starting powder was made with sol-gel method, suspension doing, filtering this suspension it removed excess water and after settling and accumulating silica fine powder, it dried acquired powder molded article of diameter 50 mm, length 110 mm, bulk density 0.55 g/cm<sup>3</sup> (Approximately 25%).

This powder molded article, preparatory was sintered with 1050 deg C oxygen atmosphere and the density approximately 83% after doing, atmosphere was helium gas, as the

低温側が 1000 deg C、高温側が 1400 deg C の加熱 — 高さ方向に温度勾配を持つように入  
れ、低温側から高温側に 1cm/分の速度で移動  
して焼結ガラス化した。

この結果 ~~クラック~~ が無く、10  $\mu$ m 以上の気泡のな  
い円柱状の石英ガラスが得られた。

#### [発明の効果]

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、シリカ微粉末を原料に用い、この微粉末を乾式加圧成型法、~~または~~ 湿式成型法により成型し、必要に応じ焼結の際のワレの発生を防ぐ ~~ため~~ のかさ密度の調整 ~~目的~~ とする予備焼結等を行 った後、この微粉末成型体を焼結ガラス化する過程において、製造する石英ガラスの特性に応じ、 $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$  の中から選ばれる一種類以上の混合ガスの雰囲気中において、微粉末成型体が温度勾配を持つように加熱、昇温し、成型体の一端より徐々に焼結するとにより、~~クラック~~ が無く、無気泡の透明石英ガラスをに製造することができる。

特に、大形状の成型体、及び、ガラス体に対する溶解度が小さい、または、拡散速度の遅いガスを含む 雰囲気中での焼結ガラス化において有効な製造方法である。

temperature gradient approximately 40 deg C/cm、 low temperature side 1000 deg C、 high temperature side in heated zone of 1400 deg C have temperature gradient in height direction, you inserted, from low temperature side moved to high temperature side with velocity of 1 cm/min and to sintered glass converted.

As a result cylindrical quartz glass which is not crack, does not have gas bubble of 10;mu m or greater acquired.

#### [Effect of Invention]

As been clear from explanation above, according to this invention, the silica fine powder is used for starting material, this fine powder molding is done with the dry type compression molding method、 or wet type molding method, according to need case of sintering after doing preparatory sintering etc which designates adjustment of bulk density in order for occurrence of crack to be prevented as objective, As fine powder molded article in in atmosphere of mixed gas of one kind or more which is chosen from midst of  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$  is produced according to characteristic of the quartz glass which, in process which this fine powder molded article to sintered glass is converted, has temperature gradient, it heats, temperature rise does, there is not a crack by sintering gradually from one end of molded article, can produce to the transparent quartz glass of non gas bubble.

Especially, molded article、 of large scale shape and solubility for glass article are small, or, it is in atmosphere which includes gas where diffusion rate is slow a effective manufacturing method at time of sintered glass converting.